

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## 濡れ性パターン形成用塗工液およびパターン形成体の製造方法

### BACKGROUND OF THE INVENTION

#### Field of the Invention

本発明は、カラーフィルタ等のパターン形成に用いることが可能な中性域の pH を有する濡れ性パターン形成用塗工液、およびその濡れ性パターン形成用塗工液を用いたパターン形成体の製造方法に関するものである。

#### Description of the Related Art

従来より、基材上に、光触媒と、エネルギー照射に伴う光触媒の作用により特性が変化する材料とを含有する濡れ性パターン形成用塗工液を用いて層を形成し、パターン状に露光することにより、濡れ性が変化したパターンを形成するパターン形成体の製造方法が本発明者等において検討されてきた（特開平 11-344804 号公報）。この方法においては、光触媒およびそのエネルギー照射に伴う光触媒の作用により特性が変化する材料が、微分散された状態を保つため、濡れ性パターン形成用塗工液は酸性域の状態 で用いられていた。

しかしながら、パターン形成用塗布液を用いてパターン形成体を製造する際に用いられる機器は、加工精度等の面から金属製のものが多く、その金属等が濡れ性パターン形成用塗工液中に溶出する場合があります。この溶出した金属等の作用によって、エネルギー照射に伴う光触媒の感度の制御が困難となることや、また濡れ性パターン形成用塗工液のゲル化等がおこりやすいという問題があった。また、材料が酸性であることから、これらの機器の金属部分が錆びやすく、また廃液処理等が必要である等の問題もあった。

また、パターン形成体の基材として、例えばアルミニウム等の酸により腐蝕されやすい材料を用いた場合には、基材がパターン形成体用塗工液により腐蝕されてしまうことから、上述した方法ではパターン形成体を製造することができなかった。

## SUMMARY OF THE INVENTION

そこで、本発明においては、パターン形成体の製造に用いることが可能な金属等を溶出させること等の少ない濡れ性パターン形成用塗工液、およびその濡れ性パターン形成用塗工液を用いたパターン形成体の製造方法を提供する。

本発明は、中性域のpHを有し、かつ酸化チタンと、撥液性を有する置換基がポリシロキサンを構成するSi原子に直接結合しているポリシロキサンとを含有することを特徴とする濡れ性パターン形成用塗工液を提供する。

本発明によれば、濡れ性パターン形成用塗工液が、酸化チタンと、上記ポリシロキサンとを含有していることから、この濡れ性パターン形成用塗工液を塗布した際に、エネルギー照射に伴う酸化チタンの作用により、容易に液体との接触角が低下する濡れ性変化層とすることができる。また濡れ性パターン形成用塗工液が、中性域のpHを有することから、濡れ性パターン形成用塗工液を用いて上記濡れ性変化層を形成する場合に、金属等が濡れ性パターン形成用塗工液中に溶出することを防止することが可能となる。これにより、上記濡れ性変化層を、エネルギー照射に伴う酸化チタンの作用により、安定に濡れ性を変化させることができ、高精細なパターンが形成されたパターン形成体を製造することが可能となるのである。また、酸により腐蝕されやすい基材にも濡れ性パターン形成用塗工液を用いることが可能となり、様々な種類のパターン形成体を製造することが可能となる。

また、本発明においては、アルキルシリケートを含有することが好ましい。これにより、中性域のpHにおいて、酸化チタンが微分散された状態で安定とすることができるからである。

上記発明においては、上記撥液性を有する置換基が、フルオロアルキル基であることが好ましい。これにより、濡れ性パターン形成用塗工液を塗布した際に、撥液性の高い層とすることができ、エネルギー照射により親液性とされた領域との濡れ性の差を大きくすることができるからである。

上記発明においては、上記ポリシロキサンが、 $Y_n Si X_{(4-n)}$ （ここで、Yはアルキル基、フルオロアルキル基、ビニル基、アミノ基、フェニル基またはエポ

キシ基を示し、Xはアルコキシル基またはハロゲンを示す。nは0～3までの整数である。)で示される珪素化合物を含む珪素化合物の加水分解縮合物もしくは共加水分解縮合物であるポリシロキサンであることが好ましい。このようなポリシロキサンを用いることにより、上述したような濡れ性の変化をより発揮することができるからである。

また、本発明は中性域のpHを有し、かつ酸化チタンおよび、アルキルシリケートを含有する中性酸化チタンゾル液と、フルオロアルキルシランの加水分解液とを混合して濡れ性パターン形成用塗工液を調製する濡れ性パターン形成用塗工液であって、調製後の濡れ性パターン形成用塗工液のpHが5～9の範囲内となるように予め上記加水分解液のpHを調整することを特徴とする濡れ性パターン形成用塗工液の製造方法を提供する。

本発明によれば、上記調製後の濡れ性パターン形成用塗工液のpHが上記範囲内であることにより、濡れ性パターン形成用塗工液を塗布する際等に用いられる機器から、金属や金属酸化物等が溶出すること等を防ぐことができ、安定に濡れ性パターンを形成することができるのである。また、予めフルオロアルキルシランの加水分解液のpHを調整し、上記酸化チタンゾルとを混合することにより、酸化チタンが微分散された状態を壊すことなく、中性域を有する濡れ性パターン形成用塗工液を製造することができる。

また、本発明は基材上に、中性域のpHを有し、かつ酸化チタンと、撥液性を有する置換基がポリシロキサンを構成するSi原子に直接結合しているポリシロキサンとを含有する濡れ性パターン形成用塗工液を塗布し、乾燥または硬化させることにより、エネルギー照射部分の濡れ性が、液体との接触角が低下する方向に変化する濡れ性変化層を形成する濡れ性変化層形成工程と、

上記濡れ性変化層上にパターン状にエネルギーを照射することにより、上記濡れ性変化層上に撥液性領域と親液性領域とからなる濡れ性パターンを形成する濡れ性パターン形成工程と、

を有することを特徴とするパターン形成体の製造方法を提供する。

本発明によれば、濡れ性変化層が、上記濡れ性パターン形成用塗工液を用いて形成されることから、エネルギー照射に伴う酸化チタンの作用により、容易に表

面の濡れ性を変化させることができ、その濡れ性の差を利用して、様々な機能性を形成することが可能なパターン形成体とすることができる。

また、上記濡れ性パターン形成用塗工液が、中性域のpHを有することにより、上記濡れ性変化層形成工程において、濡れ性パターン形成用塗工液の塗布に用いられる、例えばノズル等の金属等が溶出する可能性が低い。これにより、濡れ性パターン形成工程において、エネルギー照射による濡れ性の変化を安定して行うことが可能である。さらに、濡れ性パターン形成工程においても、濡れ性変化層が酸を含まないことから、露光機等が錆びることがなく、安定にパターン形成体を製造することが可能である。また、上記濡れ性パターン形成用塗工液を用いることにより、酸により腐蝕されやすい基材も用いることが可能となり、様々な種類のパターン形成体を製造することが可能となる。

上記発明においては、上記濡れ性変化層形成工程前に、上記酸化チタンおよびアルキルシリケートを含有する酸化チタンゾル液と、上記ポリシロキサンの加水分解液とを混合する濡れ性パターン形成用塗工液調製工程を有することが好ましい。上記濡れ性変化層形成工程前に、濡れ性パターン形成用塗工液を調製することにより、安定な状態で濡れ性変化層を形成することが可能となるからである。

また、本発明においては上記濡れ性変化層形成工程前に、上記濡れ性パターン形成用塗工液をろ過する上記濡れ性パターン形成用塗工液ろ過工程を有していてもよい。これにより、より均一な濡れ性変化層を形成することが可能となるからである。また、本発明においては、上記濡れ性パターン形成用塗工液が、中性域のpHを有することにより、ステンレス等のろ過器を用いた場合であっても、濡れ性パターン形成用塗工液中に、金属等が溶出することを防止することができ、ろ過された溶液が変質等することを防止することができる。

また、本発明においては、上記濡れ性変化層形成工程における上記濡れ性パターン形成用塗工液の塗布が、スピンコート法、スリットコート法、ビードコート法、スプレーコート法、ディップコート法、またはスリットコート法またはスリットコート法およびスピンコート法を組み合わせる方法から選択されるいずれかの方法であることが好ましい。本発明によれば、上記濡れ性パターン形成用塗工液が、中性域のpHを有することから、上記のような機器から金属等が

溶出することを防ぐことができ、安定な濡れ性変化層を形成することが可能となる。

また、本発明においては、上記濡れ性変化層形成工程における上記濡れ性パターン形成用塗工液の乾燥または硬化が、ホットプレート、赤外線ヒーター、またはオープンにて乾燥させることが好ましい。本発明によれば、上記濡れ性パターン形成用塗工液が、中性域のpHを有することから、上記ホットプレートや赤外線ヒーター、オープン等が錆びること等がなく、安定にパターン形成体を製造することができるのである。

また、上記濡れ性パターン形成工程が、マスクを用いてエネルギーの照射が行われるものであってもよく、また上記基材上に、遮光部が形成されており、上記濡れ性パターン形成工程におけるエネルギー照射が、基材側から行われるものであってもよく、さらにレーザーを用いてエネルギーの照射が行われるものであってもよい。本発明によれば、上記濡れ性パターン形成用塗工液が、中性域のpHを有することから、マスクやエネルギー照射装置等が錆びることなく、安定にパターン形成体上に、特性の変化したパターンを形成することができるからである。

また、本発明のパターン形成体の製造方法により製造されたパターン形成体の、濡れ性パターン上に機能性部を形成する機能性部形成工程を有することを特徴とする機能性素子の製造方法を提供する。本発明によれば、上記パターン形成体の濡れ性変化層は、中性域のpHであることから、濡れ性パターン上に機能性部を形成した場合に、酸の影響等を受ける可能性がなく、経時でも安定な機能性素子とすることができる。また、上記濡れ性パターンの、濡れ性の差を利用して機能性部を形成することから、容易に高精細な機能性部を形成することが可能となるのである。

上記発明においては、上記機能性部形成工程が塗布法またはノズル吐出法により行われることが好ましい。これにより、高精細な機能性部を形成することが可能となるからである。

また、本発明は上記記載の機能性素子の製造方法により製造された機能性素子の機能性部が、画素部であることを特徴とするカラーフィルタを提供する。本発明によれば、上記濡れ性パターンを利用して高精細な画素部がインクジェット法

等により形成可能されたカラーフィルタとすることができる。また、画素部が、経時で酸による影響を受けること等のない、高品質なカラーフィルタとすることができる。

また、本発明は上記記載の機能性素子の製造方法により製造された機能性素子の機能性部が、レンズであることを特徴とするマイクロレンズを提供する。本発明によれば、上記濡れ性パターンを利用して、高精細なレンズが形成されたマイクロレンズとすることができる。また、そのレンズが経時で酸による影響を受けること等のない、高品質なマイクロレンズとすることができる。

本発明は、上記記載の機能性素子の製造方法により製造された機能性素子の機能性部が、金属配線であることを特徴とする導電性パターンを提供する。本発明によれば、上記濡れ性パターンを利用して、電界ジェット法等により高精細な金属配線が形成された導電性パターンとすることができる。また経時で酸の影響を受けること等がないことから、安定かつ高品質な導電性パターンとすることができる。

さらに、本発明は上記記載の機能性素子の製造方法により製造された機能性素子の機能性部が、生体物質と付着性を有することを特徴とするバイオチップ用基材を提供する。本発明によれば、上記濡れ性パターンを利用して機能性部が形成されていることから、高精細かつ経時で酸による影響等を受けること等のないバイオチップ用基材とすることが可能となる。

また、本発明は上記記載の機能性素子の製造方法により製造された機能性素子の機能性部が、有機EL層であることを特徴とする有機EL素子を提供する。本発明によれば、上記濡れ性パターンを利用することにより、高精細な有機EL層が形成された有機EL素子とすることができる。また、経時で酸の影響を受けること等がなく、高品質な有機EL素子とすることができる。

さらに、本発明は上記パターン形成体の製造方法に用いる2液混合用塗布装置であって、上記中性酸化チタンゾル液を収納する中性酸化チタンゾル液収納部と、上記加水分解液を収納する加水分解液収納部と、上記中性酸化チタンゾル液収納部および上記加水分解液収納部から上記中性チタンゾル液および上記加水分解液が供給可能に接続され、かつ両液の攪拌を行うことができる攪拌部と、上記攪拌

部で攪拌されて調製された上記濡れ性パターン形成用塗工液を基材に塗布する塗布部とを有することを特徴とする2液混合用塗布装置を提供する。本発明によれば、上記パターン形成用塗工液を、塗布の直前に混合し、塗布することが可能となり、これにより、溶液の変質等の問題がなく安定に塗布を行うことができる。

## BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

図1は、本発明のパターン形成体の製造方法の一例を示す工程図である。

## DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENT

本発明は、濡れ性パターン形成用塗工液およびその濡れ性パターン形成用塗工液を用いたパターン形成体の製造方法、および機能性素子の製造方法に関するものである。以下、それぞれについて分けて説明する。

### A. 濡れ性パターン形成用塗工液

まず、本発明の濡れ性パターン形成用塗工液について説明する。本発明の濡れ性パターン形成用塗工液は、中性域のpHを有し、かつ酸化チタンと、撥液性を有する置換基がポリシロキサンを構成するSi原子に直接結合しているポリシロキサンとを含有することを特徴とするものである。

本発明によれば、上記濡れ性パターン形成用塗工液が、上記ポリシロキサンとを有することから、濡れ性パターン形成用塗工液を塗布した際、エネルギー照射に伴う酸化チタンの作用により、層表面の濡れ性が変化する濡れ性変化層とすることが可能となる。

ここで、上記濡れ性変化層中に、金属や金属酸化物が含有された場合には、濡れ性変化層の濡れ性を変化させる際に、エネルギー照射に伴う酸化チタンの感度に変化し、金属の種類によっては、濡れ性を安定に変化させることができない等、制御が困難となる場合がある。

本発明においては、濡れ性パターン形成用塗工液が中性域のpHを有することから、例えば酸性の濡れ性パターン形成用塗工液を用いた場合に生じる可能性のある、上記の濡れ性変化層を形成する際に用いられる機器、具体的にはノズル等



から金属等が溶出することを防ぐことができる。これにより、本発明の濡れ性パターン形成用塗工液を用いて、パターン形成体を形成した場合に、安定かつ均一に濡れ性の変化を行うことが可能となるのである。また、酸により腐蝕されやすい基材にも濡れ性パターン形成用塗工液を用いることが可能となり、様々な種類のパターン形成体を製造することが可能となる。

ここで、本発明のパターン形成用塗工液は、アルキルシリケートを含有することが好ましい。これにより、中性域のpHにおいても、酸化チタンが微分散された状態を保つことが可能となるからである。

以下、本発明の濡れ性パターン形成用塗工液の各構成について詳しく説明する。

#### 1. 酸化チタン

まず、本発明の濡れ性パターン形成用塗工液に用いられる酸化チタンについて説明する。本発明の濡れ性パターン形成用塗工液に用いられる酸化チタンは、濡れ性パターン形成用塗工液を塗布した際に、光触媒として作用し、表面の濡れ性を変化させる。酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) は、バンドギャップエネルギーが高く、化学的に安定で毒性もなく、入手も容易であることから、本発明の濡れ性パターン形成用塗工液を、安定で効果的に用いることが可能なものとすることができるのである。ここで、酸化チタンには、アナターゼ型とルチル型があり本発明ではいずれも使用することができるが、特にアナターゼ型の酸化チタンが好ましい。アナターゼ型酸化チタンは励起波長が380nm以下である。

また、酸化チタンの粒径は小さいほど光触媒反応が効果的に起こることから、本発明においては、平均粒径が50nm以下であることが好ましく、特に20nm以下の酸化チタンを使用することが好ましい。

#### 2. アルキルシリケート

次に、本発明で用いられるアルキルシリケートについて説明する。本発明で用いられるアルキルシリケートは、上記酸化チタンの分散安定化剤として用いられるものであり、濡れ性パターン形成用塗工液を中性域で安定なものとする目的で用いられる。

このようなアルキルシリケートの一般式として  $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}(\text{OR})_{2n+2}$  (但しSiはケイ素、Oは酸素、Rはアルキル基を示す。) で表される化合物である。

ここで、 $n$ は1～6の範囲内、 $R$ は炭素数が1～4のアルキル基であるものがケイ素の割合が多い点でより好ましい。

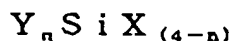
アルキルシリケートの配合量としては、アルキルシリケート中のケイ素を $\text{SiO}_2$ に換算した量と上述した酸化チタン中のチタンを $\text{TiO}_2$ に換算した量との重量比( $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ )が0.7～1.0、中でも0.9～2であることが好ましい。アルキルシリケートの配合量が上記範囲より少ないと分散安定性が低下しやすくなり、また、上記範囲より多いと酸化チタンの光触媒機能が低下しやすくなるため好ましくないからである。

### 3. ポリシロキサン

次に、本発明の濡れ性パターン形成用塗工液に用いられるポリシロキサンについて説明する。本発明に用いられるポリシロキサンは、撥液性を有する置換基がポリシロキサンを構成する $\text{Si}$ 原子に直接結合しているものである。ここで、撥液性を有する置換基として具体的には、アルキル基、フルオロアルキル基、ビニル基、アミノ基、フェニル基またはエポキシ基等が挙げられる。この撥液性を有する置換基が、ポリシロキサンを構成する $\text{Si}$ 原子に直接結合していることから、パターン形成体用塗工液を塗布して濡れ性変化層を形成した際に、撥液性を発現することができるのである。また、この濡れ性変化層にエネルギーが照射されることにより、上記光触媒の作用によりこれらの置換基が分解等され、親液性を発現するのである。ここで、撥液性を有する置換基がポリシロキサンを構成する $\text{Si}$ 原子に直接結合するとは、 $\text{O}$ 原子等を介さず、ポリシロキサンを構成する骨格の $\text{Si}$ 原子と、上記のような置換基が結合していることをいう。また、本発明に用いられる上記ポリシロキサンは、通常、複数のアルコキシ基、アセチル基、またはハロゲン置換基として有するものである。

このような撥液性の置換基を有するポリシロキサンは、加水分解により縮合し、濡れ性変化層を形成した際に、主骨格が上記酸化チタンの光励起により分解されないような高い結合エネルギーを有するものであれば、特に限定されるものではなく、例えばゾルゲル反応等により加水分解、重縮合して大きな強度を発揮するもの等を挙げることができる。

この場合、一般式：

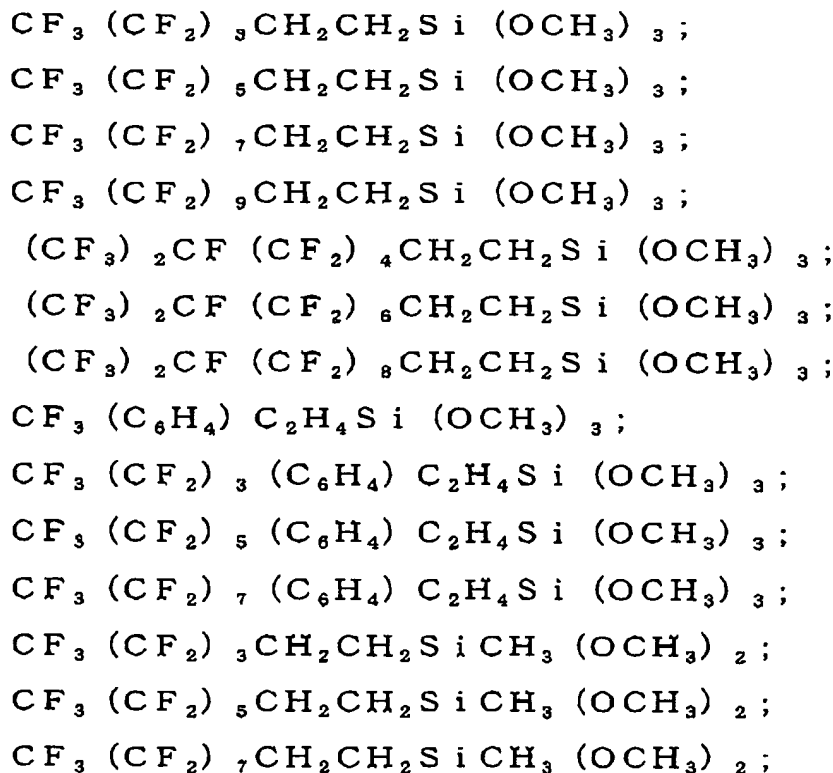


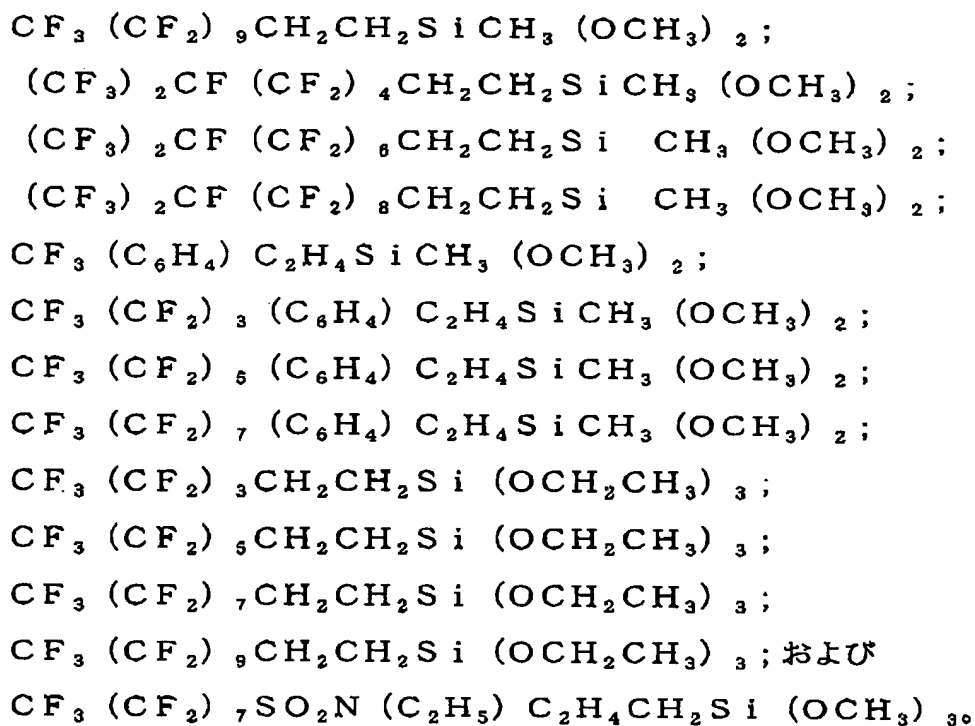
(ここで、Yはアルキル基、フルオロアルキル基、ビニル基、アミノ基、フェニル基またはエポキシ基を示し、Xはアルコキシル基、アセチル基またはハロゲンを示す。nは0～3までの整数である。)

で示される珪素化合物を含む珪素化合物の加水分解縮合物もしくは共加水分解縮合物であることが好ましく、上記2種類以上の珪素化合物等どうしの加水分解縮合物もしくは共加水分解縮合物等であってもよい。なお、ここでYで示される基の炭素数は1～20の範囲内であることが好ましく、また、Xで示されるアルコキシ基は、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基であることが好ましい。

本発明においては、上記撥液性を有する置換基の中でも、フルオロアルキル基であることが特に好ましい。

上記フルオロアルキル基を含む珪素化合物として具体的には、下記のフルオロアルキルシランが挙げられ、一般にフッ素系シランカップリング剤として知られたものを使用することができる。





なお、濡れ性パターン用塗工液を塗布して濡れ性変化層を形成する場合には、通常上記の物質の1種または2種以上を少なくとも有する珪素化合物が、加水分解縮合もしくは共加水分解縮合された上記ポリシロキサンと、上述したアルキルシリケートと縮合して、所定の強度を有する濡れ性変化層が形成されるものであってもよい。

ここで、本発明においては、濡れ性パターン形成用塗工液がフルオロアルキル基を含有している場合には、濡れ性パターン形成用塗工液を塗布して濡れ性変化層とした際に、この濡れ性変化層表面のフッ素含有量が、濡れ性変化層に対しエネルギーを照射した際に、上記酸化チタンの作用によりエネルギー照射前に比較して低下する。

これにより、エネルギーをパターン照射することにより、容易にフッ素の含有量の少ない部分からなるパターンが形成されたパターン形成体を製造することができる。ここで、フッ素は極めて低い表面エネルギーを有するものであり、このためフッ素を多く含有する物質の表面は、臨界表面張力がより小さくなる。したがって、フッ素の含有量の多い部分の表面の臨界表面張力に比較してフッ素の含有量の少ない部分の臨界表面張力は大きくなる。これはすなわち、フッ素含有量

の少ない部分はフッ素含有量の多い部分に比較して親液性領域となっていることを意味する。よって、周囲の表面に比較してフッ素含有量の少ない部分からなるパターンを形成することは、撥液性域内に親液性領域のパターンを形成することとなる。

したがって、このような濡れ性変化層を形成した場合には、エネルギーをパターン照射することにより、撥液性域内に親液性領域のパターンを容易に形成したパターン形成体を製造することができるので、例えばインクジェット法等により、画素部を形成する画素部形成用組成物を親液性領域に塗布した場合に、高精細なパターンが形成されたカラーフィルタが形成可能なパターン形成体とすることが可能となるのである。

#### 4. 濡れ性パターン形成用塗工液

次に、本発明の濡れ性パターン形成用塗工液について説明する。本発明の濡れ性パターン形成用塗工液は、中性域のpHを有し、かつ上述した酸化チタンと、上述した撥液性を有する置換基を含有するポリシロキサンとを含有することを特徴とするものである。

本発明の濡れ性パターン形成用塗工液における中性域のpHとは、使用する塗布機器に腐蝕等の悪影響を与えない領域をいうこととし、具体的には、pHが、5～9の範囲内、中でも6～8の範囲内、特に6.5～7.5の範囲内であることが好ましい。

pHがこの範囲内にあることにより、濡れ性パターン形成用塗工液を用いて濡れ性変化層とする場合に、金属等が濡れ性パターン形成用塗工液中に溶出することを防止することが可能となる。これにより、濡れ性パターン形成用塗工液が塗布されて形成された層を、エネルギー照射に伴う酸化チタンの作用により、安定に濡れ性を変化させることができ、高精細なパターンが形成されたパターン形成体を製造することが可能となるのである。

ここで、本発明の濡れ性パターン形成用塗工液は、上記酸化チタンと上記アルキルシリケートとを含有する中性酸化チタンゾル液と、上記ポリシロキサンの加水分解液とを分けて調製し、混合することが好ましい。

これは、本発明に用いられる上記ポリシロキサンは、中性域では加水分解され

難しい性質を有するものが多く、これにより、上記中性酸化チタンゾル液中に、上記ポリシロキサンを加えた場合に、熱を加えた場合であっても加水分解され難いからである。

なお、濡れ性パターン形成用塗工液の製造方法については、後述する「B. 濡れ性パターン形成用塗工液の製造方法」の項と同様であるので、ここでの説明は省略する。

また、本発明の濡れ性パターン形成用塗工液は、濡れ性パターン形成用塗工液を塗布する直前に、上記加水分解液と中性酸化チタンゾルとを混合することが好ましい。これにより、濡れ性パターン形成用塗工液の経時での変化を防止することができ、安定かつ均一なパターンの形成が可能なパターン形成体を製造することが可能となる。

ここで、上記濡れ性パターン形成用塗工液を塗布する直前に混合するとは、濡れ性パターン形成用塗工液の塗布に用いられる機器に充填等する段階において混合することをいう。具体的には、上記濡れ性パターン形成用塗工液調製後、24時間以内、中でも10時間以内、特に5時間以内であることが好ましい。

また、濡れ性パターン形成用塗工液の塗布に用いられる機器として、後述する2液混合塗布装置を用いてもよく、この場合は、上記加水分解液および中性酸化チタンゾルを混合しながら濡れ性パターン形成用塗工液を塗布することが可能となるので、より好ましい。

#### B. 濡れ性パターン形成用塗工液の製造方法

次に、本発明の濡れ性パターン形成用塗工液の製造方法について説明する。本発明の濡れ性パターン形成用塗工液の製造方法は、酸化チタンと、アルキルシリケートとを含有する中性酸化チタンゾル液と、pHが所定の範囲内であるフルオロアルキルシランの加水分解液とを混合することを特徴とする方法である。

上述したように、通常フルオロアルキルシランは、酸性で加水分解され、中性では加水分解され難い性質を有するものが多く、熱を加えた場合であっても加水分解され難い。本発明においては、酸化チタンと、アルキルシリケートとを含有する中性酸化チタンゾル液と、上記フルオロアルキルシランの加水分解液とを、それぞれ分けて調製し、混合することにより、酸化チタンが微分散された状態を

壊すことなく、中性域で安定な濡れ性パターン形成用塗工液を製造することができるのである。

このような本発明に用いられるフルオロアルキルシランの加水分解液としては、上記「A. 濡れ性パターン形成用塗工液」のポリシロキサンの項で説明したフルオロアルキルシランを、無機酸または有機酸を溶解させた水またはアルコール等に加水分解させることにより得ることができる。ここで、アルコールの炭素数は4以下であることが好ましい。

この際、フルオロアルキルシランの加水分解液に用いられるフルオロアルキルシランおよび必要に応じて用いられるアルコキシシランの量は10重量%～90重量%の範囲内、中でも50%～80%の範囲内であることが好ましい。

またこの際、上記フルオロアルキルシランの加水分解液が強酸である場合には、上記中性酸化チタンゾル液と混合する際に、中性酸化チタンゾルの分散状態が変化させ、酸化チタンが微分散された状態を壊す可能性がある。そのため、最終的に中性酸化チタンゾルに加える際の上記加水分解液のpHは、2～7の範囲内、好ましくは5～7の範囲内となる。

一方、酸化チタンと、アルキルシリケートとを有する中性酸化チタンゾル液としては、アルキルシリケートと酸化チタンゾルとを混合した後、中性化することにより得ることができる。ここで、中性酸化チタンゾル液のpHは、中性酸化チタンゾル液中で、上記酸化チタン等の分散が安定な領域をいうこととし、具体的には、pHが、5～9の範囲内、中でも6～8の範囲内、特に6.5～7.5の範囲内であることが好ましい。

上記酸化チタンゾルは、常法により得られる酸化チタンゾルを用いることが可能であり、例えば、含水酸化チタンなどの酸化チタンを一塩基酸またはその塩で解膠処理したり、四塩化チタンを低温の水に添加した後透析したり、塩酸水溶液にチタンアルコキシドを添加したりして得ることができる。

次に、これらの酸化チタンゾルとアルキルシリケートとを常法により混合する。両者を混合する際には、酸化チタン水性ゾルを親水性有機溶媒で希釈したり、あるいは、アルキルシリケートも親水性有機溶媒で希釈してもよい。親水性有機溶媒としては、メタノール、エタノール、2-プロパノール、エチレングリコール

等のアルコール類、ケトン類、カルボン酸エステル類など、親水性のものであれば特に限定されるものではないが、アルキルシリケートの溶解性が良好である点でアルコールが好ましい。酸化チタンゾルの親水性有機溶媒による希釈の倍率は重量比で1. 2～5倍がより好ましく、一方、アルキルシリケートを親水性有機溶媒による希釈の倍率は重量比で1. 5～5倍がより好ましい。酸化チタンゾルおよびアルキルシリケートの両者を親水性有機溶媒で希釈した後に混合することにより、酸化チタンの凝集を生じさせることなく両者を混合することができるためより好ましい。酸化チタンゾルの希釈用の親水性有機溶媒と、アルキルシリケートの希釈用の親水性有機溶媒とは、必ずしも同じ化合物を用いる必要はない。

次いで、得られた混合物を中性化することにより中性酸化チタンゾルを得ることができる。上記酸化チタンゾルの中性化は、常法により行うことができるが、イオン交換による方法、中和剤を添加する方法、透析による方法から選ばれる少なくとも一つの方法により行うことが好ましい。特に、イオン交換した後、中和剤を添加して中性化することが、不純物の含有量を少なくすることができるためより好ましい。

イオン交換する方法においては、イオン交換樹脂を用いて行う。例えば、上記混合物に陽イオン交換樹脂または陰イオン交換樹脂を添加して陽イオン、陰イオンを除去し、その後、イオン交換樹脂を分離する。イオン交換樹脂としては、強酸性、弱酸性の区別無く、また、陰イオン交換樹脂としては、強塩基性、弱塩基性の区別無く、いずれも、例えば市販のアーバンライト（オルガノ社製）、ダイアイオン（三菱化学社製）などを用いることができる。

また、中和剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア水などのアルカリ、あるいは、塩酸、硝酸、酢酸、塩素酸、クロル酸などの一塩基酸またはその塩、硫酸、フッ酸などの酸またはその塩を用いることができる。

このようにして得られた中性酸化チタンゾルを、その用途に応じて所望の固形分濃度に調整したり、所望のpHに調整したりしてもよい。

次に、上記中性酸化チタンゾル液と、上記フルオロアルキルシランの加水分解液とを混合することにより、中性域のpHを有する濡れ性パターン形成用途工液を得ることができる。この際、上記中性酸化チタンゾル液と、フルオロアルキル



シランの加水分解液との混合比は、上記中性酸化チタンゾル液の重量を1とした場合に、フルオロアルキルシランの加水分解液の重量が0.1～1、中でも0.1～0.5の範囲内であることが好ましい。これにより、中性域のpHとすることができ、また安定な濡れ性パターン形成用塗工液とすることができるからである。

### C. パターン形成体の製造方法

次に、本発明のパターン形成体の製造方法について説明する。本発明のパターン形成体の製造方法は、基材上に、中性域のpHを有し、かつ酸化チタンと、撥液性を有する置換基がポリシロキサンを構成するSi原子に直接結合しているポリシロキサンとを含有する濡れ性パターン形成用塗工液を塗布し、乾燥または硬化させることにより、エネルギー照射部分の濡れ性が、液体との接触角が低下する方向に変化する濡れ性変化層を形成する濡れ性変化層形成工程と、

上記濡れ性変化層上にパターン状にエネルギーを照射することにより、上記濡れ性変化層上に撥液性領域と親液性領域とからなる濡れ性パターンを形成する濡れ性パターン形成工程と、

を有することを特徴とする方法である。

本発明のパターン形成体の製造方法は、例えば図1に示すように、基材1上に、中性域のpHを有し、かつ酸化チタンと、撥液性を有する置換基がポリシロキサンを構成するSi原子に直接結合しているポリシロキサンとを含有する濡れ性パターン形成用塗工液を塗布し、乾燥または硬化させることにより、濡れ性変化層2を形成する濡れ性変化層形成工程（図1（a））と、その濡れ性変化層2上に、例えばフォトリソマスク3を用いて、エネルギー4を照射することにより（図1（b））、上記濡れ性変化層上にパターン上に濡れ性が変化した親液性領域5と、濡れ性未変化の撥液性領域とからなるパターン（図1（c））を形成する濡れ性パターン形成工程とを有する方法である。

本発明によれば、上記濡れ性パターン形成用塗工液が、中性域のpHを有することから、例えば酸性の塗工液を用いた場合に生じる可能性のある、ノズル等の塗布用機器から金属や金属酸化物が溶出する可能性が低い。これにより、濡れ性変化層中に金属等が含有されることにより、エネルギー照射による酸化チタンの

作用の制御が困難になる等の問題が起こることがなく、均一かつ安定に濡れ性パターンの形成を行うことが可能となるのである。

また、上記濡れ性変化層中に、酸が含有されていないことから、濡れ性変化層中の酸がエネルギー照射により濡れ性変化層から放出され、露光機が錆びること等がなく、安定にパターン形成体を製造することが可能となるのである。また、酸により腐蝕されやすい基材も用いることが可能となり、様々な種類のパターン形成体を製造することが可能となる。

本発明のパターン形成体の製造方法においては、上記濡れ性変化層形成工程前に、上記濡れ性パターン形成用塗工液を調製する濡れ性パターン形成用塗工液調製工程や、濡れ性パターン形成用塗工液をろ過する濡れ性パターン形成用塗工液ろ過工程を有していてもよい。

以下、本発明のパターン形成体の製造方法における各工程について説明する。

#### 1. 濡れ性変化層形成工程

まず、本発明のパターン形成体の製造方法における濡れ性変化層形成工程について説明する。本発明のパターン形成体の製造方法における濡れ性変化層形成工程は、基材上に、中性域のpHを有し、かつ酸化チタンと、撥液性を有する置換基がポリシロキサンを構成するSi原子に直接結合しているポリシロキサンとを含有する濡れ性パターン形成用塗工液を塗布し、乾燥または硬化させることにより、エネルギー照射部分の濡れ性が、液体との接触角が低下する方向に変化する濡れ性変化層を形成する工程である。以下、本工程の各構成について説明する。

##### (濡れ性パターン形成用塗工液)

まず、本工程に用いられる濡れ性パターン形成用塗工液について説明する。本工程に用いられる濡れ性パターン形成用塗工液は、中性域のpHを有し、かつ酸化チタンと、撥液性を有する置換基がポリシロキサンを構成するSi原子に直接結合しているポリシロキサンとを含有するものであり、この濡れ性パターン形成用塗工液が塗布されて形成された濡れ性変化層は、エネルギー照射に伴う酸化チタンの作用により、液体との接触角が低下する方向に変化するものである。これにより、パターン形成体上に、エネルギー照射された部分の親液性領域と、エネルギー未照射部分の撥液性領域とからなる濡れ性パターンを形成することが可能

となる。

ここで、親液性領域とは、液体との接触角が小さい領域であり、例えば機能性部を形成する機能性部形成用組成物等に対する濡れ性の良好な領域をいうこととする。また、撥液性領域とは、液体との接触角が大きい領域であり、機能性部形成用組成物等に対する濡れ性が悪い領域をいうこととする。

なお、本発明においては、隣接する領域の液体との接触角より、液体との接触角が $1^{\circ}$ 以上低い場合には親液性領域、隣接する領域の液体との接触角より、液体との接触角が $1^{\circ}$ 以上高い場合には撥液性領域とすることとする。

ここで、エネルギー照射により形成される親液性領域と、エネルギー未照射の撥液性領域との、機能性部を形成する機能性部形成用組成物に対する接触角が、少なくとも $1^{\circ}$ 以上、好ましくは $5^{\circ}$ 以上、特に $10^{\circ}$ 以上異なることが好ましい。

また、濡れ性パターン形成用塗工液を塗布することにより形成された濡れ性変化層は、エネルギー照射していない部分、すなわち撥水性領域においては、表面張力 $40\text{ mN/m}$ の液体との接触角が $10^{\circ}$ 以上、好ましくは表面張力 $30\text{ mN/m}$ の液体との接触角が $10^{\circ}$ 以上、特に表面張力 $20\text{ mN/m}$ の液体との接触角が $10^{\circ}$ 以上の濡れ性を示すことが好ましい。エネルギー照射していない部分は、本発明においては撥液性が要求される部分であることから、液体との接触角が小さい場合は、撥液性が十分でなく、例えばパターン形成体上に機能性部を形成する際に、上記機能性部形成用組成物が残存する可能性が生じるため好ましくないからである。

また、濡れ性パターン形成用塗工液を塗布することにより形成された濡れ性変化層は、エネルギー照射すると液体との接触角が低下して、表面張力 $40\text{ mN/m}$ の液体との接触角が $9^{\circ}$ 以下、好ましくは表面張力 $50\text{ mN/m}$ の液体との接触角が $10^{\circ}$ 以下、特に表面張力 $60\text{ mN/m}$ の液体との接触角が $10^{\circ}$ 以下となるような層であることが好ましい。エネルギー照射した部分、すなわち親液性領域における液体との接触角が高いと、例えばパターン形成体上に機能性部を形成する際に、この部分での機能性部形成用組成物の広がりが劣る可能性があり、機能性部の欠け等の問題が生じる可能性があるからである。

なお、ここでいう液体との接触角は、種々の表面張力を有する液体との接触角を接触角測定器（協和界面科学（株）製CA-Z型）を用いて測定（マイクロシリンジから液滴を滴下して30秒後）し、その結果から、もしくはその結果をグラフにして得たものである。また、この測定に際して、種々の表面張力を有する液体としては、純正化学株式会社製のぬれ指数標準液を用いた。

ここで、濡れ性パターン形成用塗工液を塗布することにより形成された濡れ性変化層中には、フッ素が含有されていることが好ましく、濡れ性変化層中に含まれるこのフッ素の含有量としては、エネルギーが照射されて形成されたフッ素含有量が低い親液性領域におけるフッ素含有量が、エネルギー照射されていない部分のフッ素含有量を100とした場合に10以下、好ましくは5以下、特に好ましくは1以下であることが好ましい。

このような範囲内とすることにより、エネルギー照射部分と未照射部分との親液性に大きな違いを生じさせることができる。したがって、このような濡れ性変化層に濡れ性パターンを形成することにより、フッ素含有量が低下した親液性領域のみに正確に濡れ性パターンを形成することが可能となり、精度良くパターン形成体を得ることができるからである。なお、この低下率は重量を基準としたものである。

このような濡れ性変化層中のフッ素含有量の測定は、一般的に行われている種々の方法を用いることが可能であり、例えばX線光電子分光法（X-ray Photoelectron Spectroscopy, ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)とも称される。）、蛍光X線分析法、質量分析法等の定量的に表面のフッ素の量を測定できる方法であれば特に限定されるものではない。

また、本発明においては、上述したように酸化チタンが光触媒として用いられるが、このように酸化チタンを用いた場合の、濡れ性変化層中に含まれるフッ素の含有量としては、X線光電子分光法で分析して定量化すると、チタン（Ti）元素を100とした場合に、フッ素（F）元素が500以上、このましくは800以上、特に好ましくは1200以上となる比率でフッ素（F）元素が濡れ性変化層表面に含まれていることが好ましい。

フッ素（F）が濡れ性変化層にこの程度含まれることにより、濡れ性変化層上

における臨界表面張力を十分低くすることが可能となることから表面における撥液性を確保でき、これによりエネルギーをパターン照射してフッ素含有量を減少させたパターン部分における表面の親液性領域との濡れ性の差異を大きくすることができ、最終的に得られるパターン形成体の精度を向上させることができるからである。

さらに、このようなパターン形成体においては、エネルギーをパターン照射して形成される親液性領域におけるフッ素含有量が、チタン（Ti）元素を100とした場合にフッ素（F）元素が50以下、好ましくは20以下、特に好ましくは10以下となる比率で含まれていることが好ましい。

濡れ性変化層中のフッ素の含有率をこの程度低減することができれば、機能性を形成するためには十分な親液性を得ることができ、上記エネルギーが未照射である部分の撥液性との濡れ性の差異により、濡れ性パターンを精度良く形成することが可能となり、利用価値の高いパターン形成体を得ることができる。

なお、このような本工程に用いられる濡れ性パターン形成用塗工液は、上述した「A. 濡れ性パターン形成用塗工液」で説明したものと同様のものを用いることが可能であるので、ここでの詳しい説明は省略する。

#### （基材）

次に、本工程に用いられる基材について説明する。本工程に用いられる基材は、上述した濡れ性パターン形成用塗工液を塗布することにより、濡れ性変化層が形成可能であれば、特にその材料等は特に限定されるものではなく、パターン形成体の目的、および後述するエネルギーの照射方法に応じて適宜選択されるものである。例えば、後述するエネルギー照射が、基材側から行われる場合には、基材が透明である必要がある。

また本発明に用いられる基材は、可撓性を有するもの、例えば樹脂製フィルム等であってもよいし、可撓性を有さないもの、例えばガラス基板等であってもよい。

本発明においては、上記中性域のpHを有する濡れ性パターン形成用塗工液を用いることから、例えば、アルミ等の酸により腐蝕されやすい基材を用いた場合であっても、腐蝕されることなく、安定にパターン形成体を製造することが可能

であることから、これらの酸により腐蝕されやすい基材を用いることが、本発明の利点を活かす上で好ましいといえる。

なお、基材表面と濡れ性変化層との密着性を向上させるために、基材上にプライマー層を形成するようにしてもよい。このようなプライマー層としては、例えば、シラン系、チタン系のカップリング剤等を挙げることができる。

また、本発明においては、基材上に遮光部や電極層等、機能性素子に必要な部材が設けられていてもよい。

ここで、遮光部が形成されている場合には、後述する濡れ性パターン形成工程において、基材側からエネルギーを照射することにより、マスクやレーザーによる描画等を用いることなく、遮光部の設けられていない濡れ性変化層表面の濡れ性を変化させることが可能となる。したがって、パターン形成体用基板とマスクとの位置合わせが不要であることから、簡便な工程とすることが可能であり、また描画照射に必要な高価な装置も不必要であることから、コスト的に有利となるという利点を有する。

このような遮光部の形成位置としては、基材上に遮光部を形成し、その上から濡れ性変化層を形成する場合、すなわち基材と濡れ性変化層との間に形成する場合と、基材の濡れ性変化層が形成されていない側の表面にパターン状に形成する場合とがある。

このような遮光部の形成方法は、特に限定されるものではなく、遮光部の形成面の特性や、必要とするエネルギーに対する遮蔽性等に応じて適宜選択されて用いられる。

例えば、スパッタリング法、真空蒸着法等により厚み1000～2000Å程度のクロム等の金属薄膜を形成し、この薄膜をパターンニングすることにより形成されてもよい。このパターンニングの方法としては、スパッタ等の通常のパターンニング方法を用いることができる。

また、樹脂バインダ中にカーボン微粒子、金属酸化物、無機顔料、有機顔料等の遮光性粒子を含有させた層をパターン状に形成する方法であってもよい。用いられる樹脂バインダとしては、ポリイミド樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ゼラチン、カゼイン、セルロース

等の樹脂を1種または2種以上混合したものや、感光性樹脂、さらにはO/Wエマルジョン型の樹脂組成物、例えば、反応性シリコーンをエマルジョン化したもの等を用いることができる。このような樹脂製遮光部の厚みとしては、0.5～10 $\mu$ mの範囲内で設定することができる。このような樹脂製遮光部のパターンニングの方法は、フォトリソ法、印刷法等一般的に用いられている方法を用いることができる。

#### (濡れ性パターン形成用塗工液の塗布)

本工程においては、上記濡れ性パターン形成用塗工液を、上記基材上に塗布することにより、濡れ性変化層を形成する。通常、これらのパターン形成体を形成するために、濡れ性パターン形成用塗工液を塗布する機器は、精度や加工の容易性等の面から、金属が用いられている。本発明においては、上記濡れ性パターン形成用塗工液が、中性域のpHを有することにより、濡れ性パターン形成用塗工液を塗布する例えばノズル等の金属等が、濡れ性パターン形成用塗工液中に、溶出すること等を防ぐことができ、形成された濡れ性変化層中に金属等が含有されることを防ぐことが可能となる。また、濡れ性パターン形成用塗工液の塗布に用いられる機器等が錆びることも防ぐことができ、安定に濡れ性変化層を形成することが可能となるのである。

本工程における濡れ性パターン形成用塗工液の塗布は、濡れ性パターン形成用塗工液を塗布することが可能な方法であれば、特に限定されるものではないが、本発明においては、特にスピンコート法、スリットコート法、ビードコート法、スプレーコート法、ディップコート法、またはスリットコート法およびスピンコート法を組み合わせる塗布する方法等が挙げられる。これにより、大面積の濡れ性変化層も形成可能であり、かつ均一な濡れ性変化層を形成することが可能となるからである。また、上記方法等において、後述する2液混合用塗布装置を用いてもよい。これにより、上記濡れ性パターン形成用塗工液が2液である場合に、濡れ性パターン形成用塗工液を塗布直前に混合することが可能であり、濡れ性パターン形成用塗工液の経時による変質等を防ぐことが可能となり、安定かつ均一な濡れ性変化層を形成することが可能となるからである。

#### (乾燥または硬化)

次に、本工程においては、濡れ性パターン形成用塗工液が塗布された後、その濡れ性パターン形成用塗工液を乾燥または硬化させることにより、濡れ性変化層とすることができる。本発明においては、上記濡れ性パターン形成用塗工液が、中性であることにより、この乾燥または硬化の際に、例えば濡れ性パターン形成用塗工液が付着して、ホットプレートや、赤外線ヒーターが錆びることや、また濡れ性パターン形成用塗工液から放出された酸によりオープン内が錆びること等を防ぐことが可能となるのである。

この濡れ性パターン形成用塗工液の乾燥または硬化方法は、特に限定されるものではないが、本発明においては、ホットプレート、赤外線ヒーター、またはオープンを用いて行われることが好ましい。これにより、均一な濡れ性変化層を形成することが可能となるからである。

## 2. 濡れ性パターン形成工程

次に、本発明のパターン形成体の製造方法における濡れ性濡れ性パターン形成工程について説明する。本発明のパターン形成体の製造方法におけるパターン形成工程は、上記濡れ性変化層上にパターン状にエネルギーを照射することにより、上記濡れ性変化層上に撥液性領域と親液性領域とからなる濡れ性パターンを形成する工程である。

本工程においては、上記濡れ性パターン形成用塗工液が、中性域のpHを有することにより、濡れ性変化層中に金属や金属酸化物が含有されている可能性が低いことから、エネルギー照射に伴う酸化チタンの作用を安定したものとしてことができ、均一なパターン形成を行うことが可能となる。

本工程におけるエネルギーの照射方法は、目的とするパターン状に濡れ性変化層の濡れ性を変化させることが可能な方法であれば、特に限定されるものではない。本発明においては、上記濡れ性変化層中に、酸が含有されていないことから、エネルギー照射した際に、照射したエネルギーにより酸が放出されてエネルギー源や、マスク等が腐蝕する等の問題がないものとしてすることができるのである。

なお、本発明でいうエネルギー照射（露光）とは、濡れ性変化層表面の濡れ性を変化させることが可能ないかなるエネルギー線の照射をも含む概念であり、可視光の照射に限定されるものではない。



ここで、エネルギーの照射は、目的とするパターンが形成された、例えばフォトマスク等のマスクを用いて行ってもよい。これにより、目的とするパターン状にエネルギーを照射することが可能となり、濡れ性変化層の濡れ性をパターン状に変化させることができるからである。この際、用いられるマスクの種類としては、目的とするパターン状にエネルギーが照射可能であれば、特に限定されるものではなく、エネルギーを透過する素材に遮光部が形成されたフォトマスク等であってもよく、また目的とするパターン状に孔部が形成されているシャドウマスク等であってもよい。また、これらのマスクの材料として、具体的には金属、ガラスやセラミック等の無機物、またはプラスチック等の有機物等を挙げることができる。

また、本発明のエネルギー照射は、上記基材上に遮光部が形成されている場合には、この遮光部を利用して、基材側から全面に露光を行うものであってもよい。これにより、上記遮光部が形成されていない位置の濡れ性変化層にのみエネルギーを照射することができ、この濡れ性変化層の濡れ性を変化させることができるからである。この場合、上記マスクやレーザー等による描画の必要がないことから、位置合わせや高価な描画装置等が必要としないという利点がある。

これらのエネルギー照射に用いられる光の波長は、通常400nm以下の範囲、好ましくは380nm以下の範囲から設定される。これは、上述したように酸化チタンが光触媒として用いられており、この酸化チタンによる光触媒作用を活性化させるエネルギーとして、上述した波長の光が好ましいからである。

このようなエネルギー照射に用いることができる光源としては、水銀ランプ、メタルハライドランプ、キセノンランプ、エキシマランプ、その他種々の光源を挙げることができる。

また、本発明においては、エキシマ、YAG等のレーザーを用いてエネルギー照射を行ってもよい。レーザーを用いてエネルギー照射を行うことにより、上述したフォトマスク等の位置合わせ等が必要なく、また基材上に遮光部を形成することなく、高精細に濡れ性変化層の濡れ性を変化させることができるのである。

ここで、エネルギー照射に際してのエネルギーの照射量は、濡れ性変化層表面が濡れ性変化層中の酸化チタンの作用により濡れ性変化層表面の濡れ性の変化が

行われるのに必要な照射量とする。

また、この際、濡れ性変化層を加熱しながらエネルギー照射することにより、感度を上昇させることが可能となり、効率的な濡れ性の変化を行うことができる点で好ましい。具体的には30℃～80℃の範囲内で加熱することが好ましい。

### 3. その他

本発明のパターン形成体の製造方法においては、上述した工程以外に、濡れ性パターン形成用塗工液調製工程、および濡れ性パターン形成用塗工液ろ過工程を有していてもよい。以下、これらの工程について説明する。

#### (濡れ性パターン形成用塗工液調製工程)

まず、本発明における濡れ性パターン形成用塗工液調製工程について説明する。本発明においては、上述した濡れ性変化層形成工程前に、上記酸化チタンおよび上記アルキルシリケートを含有する酸化チタンゾル液と、上記ポリシロキサン加水分解液とを混合する濡れ性パターン形成用塗工液調製工程を行ってもよい。これにより、濡れ性パターン形成用塗工液が経時で変化等することを抑えることができ、安定かつ均一なパターンの形成が可能な濡れ性変化層を形成することが可能となるからである。

濡れ性パターン形成用塗工液の調製は、濡れ性パターン形成用塗工液を塗布する直前に行われることが好ましい。これにより、濡れ性パターン形成用塗工液が経時で変化することによりエネルギー照射に対して不安定になること等を防止することができ、安定かつパターンの形成を均一に行うことが可能となるからである。ここで、上記濡れ性パターン形成用塗工液を塗布する直前に混合するとは、上述したように、濡れ性パターン形成用塗工液の塗布に用いられる機器に充填する段階等において混合することをいう。

本工程に用いられる材料や、調製の方法等は、上述した濡れ性パターン形成用塗工液の製造方法で述べたものと同様であるので、ここでの説明は省略する。

#### (濡れ性パターン形成用塗工液ろ過工程)

次に、本発明における濡れ性パターン形成用塗工液ろ過工程について説明する。本発明においては、上述した濡れ性パターン形成用塗工液形成工程前に、濡れ性パターン形成用塗工液ろ過工程を行ってもよい。本発明におけるパターン形成体

ろ過工程とは、濡れ性パターン形成用塗工液をろ過する工程であり、このろ過工程により不純物等を除去することにより、濡れ性変化層形成工程において、より均一な濡れ性変化層を形成することが可能となるのである。

本発明においては、上記濡れ性パターン形成用塗工液が、中性域で安定であることから、例えばステンレスのろ過器等を用いた場合であっても、濡れ性パターン形成用塗工液中に金属等が溶出することを防ぐことができる。これにより、ろ過されたろ過液が、溶出した金属等により、ゲル化や、エネルギー照射に対する感度の変化等の変質等が起こること等の問題がないものとすることができる。また、ろ過器自体が錆びること等も防ぐことができ、安定にパターン形成体を形成することができるのである。

本工程においては、上記濡れ性パターン形成用塗工液をろ過することが可能であれば、その方法は特に限定されるものではなく、通常ろ過を行う方法を用いることが可能である。

本工程に用いられるろ過の方法として、例えばメンブランフィルターを用いた加圧ろ過法等が挙げられる。

#### D. 機能性素子の製造方法

次に、本発明の機能性素子の製造方法について説明する。本発明の機能性素子の製造方法は、上述したパターン形成体の製造方法により製造されたパターン形成体の、濡れ性パターン上に機能性部を形成する機能性部形成工程を有することを特徴とする方法である。上述したパターン形成体の製造方法により製造されたパターン形成体は、表面に親液性領域および撥液性領域からなる濡れ性パターンが形成されており、本発明においては、この濡れ性パターンの濡れ性の差を利用することにより、容易に機能性部を高精細に形成することが可能となるのである。

また、本発明によれば、上記パターン形成体の濡れ性変化層は、中性域のpHを有することから、上記濡れ性パターン上に、機能性部を形成した際にも、酸の影響等を受ける可能性がなく、経時でも安定な機能性素子とすることができる。

ここで機能性とは、光学的（光選択吸収、反射性、偏光性、光選択透過性、非線形光学性、蛍光あるいはリン光等のルミネッセンス、フォトクロミック性等）、磁氣的（硬磁性、軟磁性、非磁性、透磁性等）、電気・電子的（導電性、絶縁性、

圧電性、焦電性、誘電性等)、化学的(吸着性、脱着性、触媒性、吸水性、イオン伝導性、酸化還元性、電気化学特性、エレクトロクロミック性等)、機械的(耐摩耗性等)、熱的(伝熱性、断熱性、赤外線放射性等)、生体機能的(生体適合性、抗血栓性等)のような各種の機能を意味するものである。

本発明に用いられる機能性部形成用組成物としては、上述したように機能性素子の機能、機能性素子の形成方法等によって大きく異なるものであるが、例えば、紫外線硬化型モノマー等に代表される溶剤で希釈されていない組成物や、溶剤で希釈した液体状の組成物等を用いることができる。また、機能性部形成用組成物としては粘度が低いほど短時間にパターンが形成できることから特に好ましい。ただし、溶剤で希釈した液体状組成物の場合には、パターン形成時に溶剤の揮発による粘度の上昇、表面張力の変化が起こるため、溶剤が低揮発性であることが望ましい。

本発明に用いられる機能性部形成用組成物としては、上記親液性領域に付着等させて配置されることにより機能性部となるものであってもよく、また親液性領域上に配置された後、薬剤により処理され、もしくは紫外線、熱等により処理された後に機能性部となるものであってもよい。この場合、機能性部形成用組成物の結着剤として、紫外線、熱、電子線等で効果する成分を含有している場合には、硬化処理を行うことにより素早く機能性部が形成できることから好ましい。

本発明においては、上記機能性部を形成する機能性部形成工程を行う方法としては、ディップコート、ロールコート、ブレードコート、スピンコート等の塗布手段、インクジェット、電界ジェット、ディスペンサーを用いる方法等を含むノズル吐出手段等の手段を用いることが好ましい。これらの方法を用いることにより、機能性部を均一かつ高精細に形成することが、可能となるからである。

本発明により機能性部が形成される機能性素子の例としては、機能性部が画素部であるカラーフィルタ、機能性部がレンズであることを特徴とするマイクロレンズ、機能性部が金属配線である導電性パターン、機能性部が生体物質と付着性を有するバイオチップ用基材、機能性部が有機EL層である有機EL素子等が挙げられる。

#### E. カラーフィルタ

次に、本発明のカラーフィルタについて説明する。本発明のカラーフィルタは、上述した機能性素子の製造方法により製造された機能性素子の機能性部が画素部であることを特徴とするものである。本発明によれば、画素部が上述した濡れ性パターンにおける濡れ性の差を利用して形成されることから、容易に例えばインクジェット法等を用いて、高精細に形成することが可能となるのである。また、上述した濡れ性変化層が、中性域の濡れ性パターン形成用塗工液を用いて形成されていることから、経時でも画素部が酸等の影響を受けることなく、高品質な画素部を有するカラーフィルタとすることができるのである。

ここで、上述した基材上に遮光部が形成されている場合には、ブラックマトリックスとして用いることが可能となる。したがって、上述した本発明のパターン形成体上に機能性部としての画素部（着色層）を形成すれば、別途ブラックマトリックスを形成すること無しに、カラーフィルタを得ることが可能である。

#### F. マイクロレンズ

次に、本発明のマイクロレンズについて説明する。本発明のマイクロレンズは、上述した機能性素子の製造方法により製造された機能性部がレンズであることを特徴とするものである。

本発明のマイクロレンズは、例えば上述した親液性領域を円形状に形成する。次いで、その親液性領域上に、レンズ形成用組成物（機能性部形成用組成物）を滴下すると、濡れ性が変化した親液性領域のみに広がり、さらに滴下することにより液滴の接触角を変化させることができる。このレンズ形成用組成物を硬化させることにより種々の形状あるいは焦点距離のものを得ることが可能となり、高精細なマイクロレンズを得ることができるのである。本発明によれば、上記濡れ性変化層中に酸等を含むことがないことから、経時でもレンズが酸等の影響を受けることなく、高品質なマイクロレンズとすることができるのである。

#### G. 導電性パターン

次に、本発明の導電性パターンについて説明する。本発明の導電性パターンは、上述した機能性素子の製造方法において、機能性部が金属配線であることを特徴とするものである。本発明によれば、金属配線を、上述した濡れ性パターンに沿って、例えば電界ジェット法等を用いて金属ペースト等を塗布することにより、

高精細な金属配線が形成された導電性パターンとすることができる。また、本発明においては、上述した濡れ性変化層中に酸等が含有されていないことから、その濡れ性変化層上に金属配線を形成した場合であっても、酸化等の問題がなく、高品質な導電性パターンとすることができるのである。

また本発明の場合、上記濡れ性変化層上に導電性パターンが形成されていることから、濡れ性変化層の電気抵抗が、 $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm} \sim 1 \times 10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$ 、中でも  $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm} \sim 1 \times 10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$  の範囲内である濡れ性パターン形成用塗工液を用いることが好ましい。これにより、優れた導電性パターンとすることが可能となるからである。

#### H. バイオチップ用基材

次に、本発明におけるバイオチップ用基材について説明する。本発明のバイオチップ用基材は、上述した機能性素子の製造方法における機能性部が、生体物質と付着性を有することを特徴とするものである。本発明においては、上述した濡れ性パターンにおける親液性領域上に生体物質と付着性を有する材料を付着等させることにより、得ることができる。本発明によれば、上述した濡れ性変化層が、酸等を含有しないことから、経時で劣化等のない高品質なバイオチップ用基材とすることができる。

このようなバイオチップ用基材上に、生体物質を固定化させることにより、バイオチップを得ることができる。このようなバイオチップ表面では、上記機能性薄膜が固定化層として働き、ここに DNA やタンパク質等の生体物質が固定化されて種々の用途に用いられるのである。

このような生体物質の固定化技術は、酵素を不溶性担体に固定化したバイオリアクターの研究開発において盛んに研究された固定化技術を応用することができる。その技術内容については、例えば、千畑一郎編、“固定化酵素”、講談社サイエンティフィック、1975 及び、その参考文献に詳しい。

なお、バイオチップには、電氣的読み取り法を用いる場合があり、このような場合は上記バイオチップ用基材表面に電極を形成する必要がある。この際には、上述した導電性パターンの欄で説明した方法により電極を形成してもよく、また一般的なフォトレジスト法等により形成するようにしてもよい。

## I. 有機EL素子

次に、本発明の有機EL素子について説明する。本発明の有機EL素子は、上述した機能性素子の製造方法における機能性部が有機EL層であることを特徴とするものである。本発明によれば、上記機能性部が有機EL層であることにより、上述した濡れ性パターンを利用して、容易に有機EL層の塗り分け等を行うことが容易であり、高精細な有機EL素子を製造することが可能となる。また濡れ性変化層が酸等を含有しないことから、経時的にも安定な有機EL素子とすることができるのである。

本発明の有機EL素子は、例えば表面に第1電極層が形成された基材上に形成された濡れ性変化層に、濡れ性パターンが形成されたパターン形成体の、濡れ性パターンを利用して、親液性領域上のみに有機EL層を形成し、その有機EL層上に第2電極層を形成すること等により得ることができる。

## J. 2液混合用塗布装置

次に、本発明の2液混合用塗布装置について説明する。本発明の2液混合用塗布装置は、上述したパターン形成体の製造方法に用いる2液混合用塗布装置であって、上記中性酸化チタンゾル液を収納する中性酸化チタンゾル液収納部と、上記加水分解液を収納する加水分解液収納部と、上記中性酸化チタンゾル液収納部および上記加水分解液収納部から上記中性チタンゾル液および上記加水分解液が供給可能に接続され、かつ両液の攪拌を行うことができる攪拌部と、上記攪拌部で攪拌されて調製された上記濡れ性パターン形成用塗工液を基材に塗布する塗布部とを有することを特徴とするものである。

本発明によれば、上述したパターン形成用塗工液の、中性酸化チタンゾル液と、加水分解液とを別々に収納することができ、塗布の直前に混合攪拌することができることから、パターン形成用塗工液の変質等の問題がなく、安定なパターン形成体を製造することができるのである。

上記中性酸化チタンゾル液収納部および、上記加水分解液収納部とは、上記中性酸化チタンゾル液および上記加水分解液とを、それぞれ収納する部分である。また、上記攪拌部とは、上記中性酸化チタンゾル液および上記加水分解液とを所定の割合で混合し、パターン形成用塗工液が均一になるように混合する部分であ

り、また上記塗布部は、上記攪拌部により攪拌された液を、目的とする面に塗布する部分であり、スピンコーター、スリットコーター、ビードコーター等が挙げられる。

なお、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

## EXAMPLES

以下、本発明について、実施例を通じてさらに詳述する。

### <中性酸化チタンゾルの製法>

酸性の酸化チタンゾル STS-01（石原産業（株）製、商品名）と分散安定剤メチルシリケート 51（一般式  $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}(\text{OCH}_3)_{2n+2}$ （但し  $n$  は 3～5）、コルコート（株）製、商品名）とを混合し、これに湿潤した陰イオン交換樹脂アンバーライト IRA-910（オルガノ（株）製、商品名）を攪拌しながら添加し、イオン交換により中性化した。次いで、イオン交換樹脂をろ過後、メタノールを添加して pH6.4、固形分 1% の中性酸化チタンゾル液を調製した。この試料は、メチルシリケート中のケイ素を  $\text{SiO}_2$  に換算した量と酸化チタン中のチタンを  $\text{TiO}_2$  に換算した量との重量比 ( $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ) が 1 であった（特開 2000-53421 号公報参照）。

### <フルオロアルキルシラン加水分解液の製法>

イソプロピルアルコール 30 g とフルオロアルキルシラン（GE 東芝シリコーン（株）製 TSL8233）とテトラメトキシシラン（GE 東芝シリコーン（株）製 TSL8114）3 g と 0.05 規定塩酸 2.5 g とを混合し 8 時間攪拌した。これをイソプロピルアルコールにより 100 倍に希釈し、フルオロアルキルシラン加水分解液を調整した。

### <中性酸化チタンとフルオロアルキルシラン加水分解液の混合>

上記中性酸化チタンゾル 50g と上記フルオロアルキルシラン加水分解液 0.15g とを混合し、pH5.7 の実質的に中性の撥インキ性の濡れ性変化層用組成物を得た。

### <撥インキ性光触媒含有層の作製>

スリットコーターを用いて  $370 \times 470 \times 0.7\text{mm}$  のガラス基板上に上記濡れ性変化



層用組成物を塗布し、厚さ  $0.15\mu\text{m}$  の光触媒含有層を得た。

＜パターン形成体の作製＞

上記濡れ性変化層が形成されたガラス基板に  $20\mu\text{m}$  のラインが  $100\mu\text{m}$  ピッチで形成されたフォトマスクを介して超高圧水銀ランプ ( $30\text{mW}/\text{cm}^2$ 、 $365\text{nm}$ ) により 30 秒間露光し、濡れ性の異なるパターンからなるパターン形成体を得た。

＜カラーフィルタ形成＞

前記パターン形成体の濡れ性が変化した部位に対して、ピエゾ駆動式インクジェット装置にて熱硬化型赤色カラーフィルタ層用インク（粘度  $5\text{cP}$ ）を吐出したところ、濡れ性の変化した部位に濡れ広がり、その後の加熱処理によりブラックマトリックス付きガラス基板上に赤色のカラーフィルタ層 ( $1.5\mu\text{m}$ ) を得た。

次いで、青、緑のカラーフィルタ層を同様に形成し、カラーフィルタを形成した。

## WHAT IS CLAIMED IS:

1. 中性域のpHを有し、かつ酸化チタンと、撥液性を有する置換基がポリシロキサンを構成するSi原子に直接結合しているポリシロキサンとを含有することを特徴とする濡れ性パターン形成用塗工液。

2. アルキルシリケートを含有することを特徴とする請求の範囲第1項に記載の濡れ性パターン形成用塗工液。

3. 前記撥液性を有する置換基が、フルオロアルキル基であることを特徴とする請求の範囲第2項に記載の濡れ性パターン形成用塗工液。

4. 前記ポリシロキサンが、 $Y_n Si X_{(4-n)}$ （ここで、Yはアルキル基、フルオロアルキル基、ビニル基、アミノ基、フェニル基またはエポキシ基を示し、Xはアルコキシ基またはハロゲンを示す。nは0～3までの整数である。）で示される珪素化合物を含む珪素化合物の加水分解縮合物もしくは共加水分解縮合物であるポリシロキサンであることを特徴とする請求の範囲第2項に記載の濡れ性パターン形成用塗工液。

5. 中性域のpHを有し、かつ酸化チタンおよび、アルキルシリケートを含有する中性酸化チタンゾル液と、フルオロアルキルシランの加水分解液とを混合して濡れ性パターン形成用塗工液を調製する濡れ性パターン形成用塗工液であって、調製後の濡れ性パターン形成用塗工液のpHが5～9の範囲内となるように予め前記加水分解液のpHを調整することを特徴とする濡れ性パターン形成用塗工液の製造方法。

6. 基材上に、中性域のpHを有し、かつ酸化チタンと、撥液性を有する置換基がポリシロキサンを構成するSi原子に直接結合しているポリシロキサンとを含有する濡れ性パターン形成用塗工液を塗布し、乾燥または硬化させることにより、エネルギー照射部分の濡れ性が、液体との接触角が低下する方向に変化する濡れ性変化層を形成する濡れ性変化層形成工程と、

前記濡れ性変化層上にパターン状にエネルギーを照射することにより、前記濡れ性変化層上に撥液性領域と親液性領域とからなる濡れ性パターンを形成する濡れ性パターン形成工程と

を有することを特徴とするパターン形成体の製造方法。

7. 前記濡れ性変化層形成工程前に、前記酸化チタンおよびアルキルシリケートを含有する酸化チタンゾル液と、前記ポリシロキサン加水分解液とを混合する濡れ性パターン形成用塗工液調製工程を有することを特徴とする請求の範囲第6項に記載のパターン形成体の製造方法。

8. 前記濡れ性変化層形成工程前に、前記濡れ性パターン形成用塗工液をろ過する前記濡れ性パターン形成用塗工液ろ過工程を有することを特徴とする請求の範囲第6項に記載のパターン形成体の製造方法。

9. 前記濡れ性変化層形成工程における前記濡れ性パターン形成用塗工液の塗布が、スピンコート法、スリットコート法、ビードコート法、スプレーコート法、ディップコート法、またはスリットコート法およびスピンコート法を組み合わせて塗布する方法から選択されるいずれかの方法であることを特徴とする請求の範囲第6項に記載のパターン形成体の製造方法。

10. 前記濡れ性変化層形成工程における前記濡れ性パターン形成用塗工液の乾燥または硬化が、ホットプレート、赤外線ヒーター、またはオーブンにて乾燥させることを特徴とする請求の範囲第6項に記載のパターン形成体の製造方法。

11. 前記濡れ性パターン形成工程が、マスクを用いてエネルギーの照射が行われることを特徴とする請求の範囲第6項に記載のパターン形成体の製造方法。

12. 前記基材上に、遮光部が形成されており、前記濡れ性パターン形成工程におけるエネルギー照射が、基材側から行われることを特徴とする請求の範囲第6項に記載のパターン形成体の製造方法。

13. 前記濡れ性パターン形成工程が、レーザーを用いてエネルギーの照射が行われることを特徴とする請求の範囲第6項に記載のパターン形成体の製造方法。

14. 請求の範囲第6項に記載のパターン形成体の製造方法により製造されたパターン形成体の、濡れ性パターン上に機能性部を形成する機能性部形成工程を有することを特徴とする機能性素子の製造方法。

15. 前記機能性部形成工程が塗布法またはノズル吐出法により行われることを特徴とする請求の範囲第14項に記載の機能性素子の製造方法。

16. 請求の範囲第14項に記載の機能性素子の製造方法により製造された機能性素子の機能性部が、画素部であることを特徴とするカラーフィルタ。

17. 請求の範囲第14項に記載の機能性素子の製造方法により製造された機能性素子の機能性部が、レンズであることを特徴とするマイクロレンズ。

18. 請求の範囲第14項に記載の機能性素子の製造方法により製造された機能性素子の機能性部が、金属配線であることを特徴とする導電性パターン。

19. 請求の範囲第14項に記載の機能性素子の製造方法により製造された機能性素子の機能性部が、生体物質と付着性を有することを特徴とするバイオチップ用基材。

20. 請求の範囲第14項に記載の機能性素子の製造方法により製造された機能性素子の機能性部が、有機EL層であることを特徴とする有機EL素子。

21. 請求の範囲第6項に記載のパターン形成体の製造方法に用いる2液混合用塗布装置であって、前記中性酸化チタンゾル液を収納する中性酸化チタンゾル液収納部と、前記加水分解液を収納する加水分解液収納部と、前記中性酸化チタンゾル液収納部および前記加水分解液収納部から前記中性チタンゾル液および前記加水分解液が供給可能に接続され、かつ両液の攪拌を行うことができる攪拌部と、前記攪拌部で攪拌されて調製された前記濡れ性パターン形成用塗工液を基材に塗布する塗布部とを有することを特徴とする2液混合用塗布装置。

**ABSTRACT OF THE DISCLOSURE**

本発明においては、パターン形成体の製造に用いることが可能な金属等を溶出させること等のない濡れ性パターン形成用塗工液、およびその濡れ性パターン形成用塗工液を用いたパターン形成体の製造方法を提供することを主目的とするものである。

上記目的を達成するために、中性域のpHを有し、かつ酸化チタンと、撥液性を有する置換基がポリシロキサンを構成するSi原子に直接結合しているポリシロキサンとを含有することを特徴とする濡れ性パターン形成用塗工液を提供することにより上記課題を解決する。